

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-356317

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl. C01B 31/02
C01B 31/00

(21)Application number : 2002-070392

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 14.03.2002

(72)Inventor : YAMAGUCHI CHIHARU

MATSUI HISAJI

SASAKI KATSUHIRO

KYOTANI MICHYUKI

KOGA YOSHINORI

GOTO AKIKO

(30)Priority

Priority number : 2001090500 Priority date : 27.03.2001 Priority country : JP

(54) GRAPHITE RIBBON AND ITS PRODUCING METHOD**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new technology relating to new carbon materials such as a graphite ribbon and a graphite ribbon containing a heterogeneous element and the like.

SOLUTION: The graphite ribbon has a 2-70 layered structure with ribbon graphen sheets.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3787680

[Date of registration] 07.04.2006

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-356317

(P2002-356317A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード^{*} (参考)

C 0 1 B 31/02

1 0 1

C 0 1 B 31/02

1 0 1 F 4 G 0 4 6

31/00

31/00

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-70392 (P2002-70392)

(22) 出願日 平成14年 3 月14日 (2002. 3. 14)

(31) 優先権主張番号 特願2001-90500 (P2001-90500)

(32) 優先日 平成13年 3 月27日 (2001. 3. 27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 山口 千春

大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 松井 久次

大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号

大阪瓦斯株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外 8 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラファイトリボンおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 グラファイトリボン、異種元素含有グラファイトリボンなどの新規な炭素材料に関する新規な技術を提供する。

【解決手段】 リボン状のグラフェンシートが、2~70層積層した構造を有するグラファイトリボン。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】リボン状のグラフェンシートが、2～70層積層した構造を有するグラファイトリボン。

【請求項 2】グラフェンシートが、リボンの長さ方向に平行に積層している請求項 1 に記載のグラファイトリボン。

【請求項 3】グラフェンシートが、折れ曲がり部または枝分かれ部を有するグラファイトリボンが含まれている請求項 1 または 2 に記載のグラファイトリボン。

【請求項 4】グラフェンシートが、異種元素を含有する請求項 1～3 のいずれかに記載のグラファイトリボン。

【請求項 5】グラフェンシートの層間に金属塩および金属の少なくとも 1 種を含有する請求項 1～4 のいずれかに記載のグラファイトリボン。

【請求項 6】請求項 1～5 のいずれかに記載のグラファイトリボンを含む炭素材料。

【請求項 7】原料炭素材料である環状炭素ハロゲン化物および/またはその還元物に対し、光、X 線、電子線、プラズマおよびイオンビームの少なくとも 1 種を照射する照射処理に供することにより、或いは上記炭素材料を加熱する加熱処理に供することにより、或いは上記炭素材料を上記照射処理と加熱処理とに供することによりグラファイトリボンを製造する方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、グラファイトリボン、グラファイトリボンを含む炭素材料およびグラファイトリボンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】MO 計算などにおいて、グラファイト端を有する炭素材料が、機能性を発揮することが予測されている(例えば、K. Wakabayashi, Mol Cryst Liq Cryst, 340, 379-382, 2000 など)。

【0003】しかしながら、グラファイトリボンなどの機能性炭素材料を合成する試みは、従来なされておらず、現時点では、このようなグラファイトを実際に製造するには、至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、グラファイトリボン、異種元素含有グラファイトリボンなどの新規な炭素材料に関する新規な技術を提供することを主な目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の様な技術の現状に鑑みて、研究を進めた結果、環状炭素ハロゲン化物および/またはその還元物を原料として、グラファイトリボンなどの炭素材料を合成する新たな技術を完成するに至った。

【0006】本発明においては、特定の炭素材料をプレカーサーとして、これに光(例えば、レーザー光)、X

線、電子線、プラズマおよびイオンビームの少なくとも 1 種を照射処理することにより、或いはこの様な炭素材料を加熱処理することにより、或いはこの様な炭素材料を照射処理および加熱処理することにより、グラファイトリボン、異種元素含有グラファイトリボンあるいはこれらの 2 種以上の混在物(以下「目的生成物」ということがある)を含む炭素材料を得ることができる。

【0007】すなわち、本発明は、下記に示すグラファイトリボン、炭素材料およびその製造方法を提供するものである；

1. リボン状のグラフェンシートが、2～70層積層した構造を有するグラファイトリボン。

2. グラフェンシートが、リボンの長さ方向に平行に積層している上記 1 に記載のグラファイトリボン。

3. グラフェンシートが、折れ曲がり部または枝分かれ部を有するグラファイトリボンが含まれている上記 1 または 2 に記載のグラファイトリボン。

4. グラフェンシートが、異種元素を含有する上記 1～3 のいずれかに記載のグラファイトリボン。

5. グラフェンシートの層間に金属塩および金属の少なくとも 1 種を含有する上記 1～4 のいずれかに記載のグラファイトリボン。

6. 上記 1～5 のいずれかに記載のグラファイトリボンを含む炭素材料。

7. 環状炭素ハロゲン化物および/またはその還元物に対し、光、X 線、電子線、プラズマおよびイオンビームの少なくとも 1 種を照射することにより、或いは上記炭素材料を加熱することにより、或いは上記炭素材料を照射処理と加熱処理とに供することを特徴とするグラファイトリボンの製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、リボン状のグラフェンシートが、2～70層程度積層した構造を有するグラファイトリボンに係る。

【0009】本発明におけるグラファイトリボンは、グラファイト構造が発達しており、グラファイト端を有するリボン状のグラフェンシートが積層した構造を有している。本発明のグラファイトリボンにおいては、グラフェンシートが、通常 2～70層程度、好ましくは 2～50層程度、より好ましくは 2～30層程度積層している。積層の仕方は、特に制限されないが、例えば、図 1 に示すように、グラフェンシートが、リボンの長さ方向に平行に積層している態様を例示できる。

【0010】本発明のグラファイトリボンには、グラフェンシートが、折れ曲がり部、枝分かれ部などを有するグラファイトリボンが含まれていてもよい。図 2 に折れ曲がり部を有するグラファイトリボンの一態様を模式的に、図 3 に枝分かれ部を有するグラファイトリボンの一態様を模式的に示す。

【0011】グラフェンシートの大きさは、特に制限さ

れない。グラフェンシートの長さは、通常10nm~10 μ m程度、好ましくは10nm~5 μ m程度、より好ましくは10nm~1 μ m程度である。グラフェンシートの幅は、通常0.4nm~100nm程度、好ましくは1nm~50nm程度、より好ましくは2nm~30nm程度である。

【0012】グラファイトリボンの大きさは、特に制限されない。グラファイトリボンの長さは、通常10nm~10 μ m程度、好ましくは10nm~5 μ m程度、より好ましくは10nm~1 μ m程度である。グラファイトリボンの幅は、通常0.4nm~100nm程度、好ましくは1nm~50nm程度、より好ましくは2nm~30nm程度である。

【0013】本発明のグラファイトリボンにおけるグラフェンシートの層間間隔は、特に制限されないが、X線回折による測定値として、通常3.35Å~4.5Å程度、好ましくは3.35~4.3Å程度、より好ましくは3.35~4Å程度である。

【0014】グラファイトリボンの厚みは、特に制限されないが、通常0.4nm~31nm程度、好ましくは0.4nm~22nm程度、より好ましくは0.4nm~13nm程度である。

【0015】本発明のグラファイトリボンは、それを構成するグラフェンシートの一部に異種元素を含有してもよい。即ち、グラフェンシート構造中に異種元素が存在していてもよい。異種元素は、特に限定されないが、例えば、窒素、イオウ、酸素、ケイ素などが挙げられる。これらのなかでは、窒素が好ましい。

【0016】異種元素の含有量(2種以上を含む場合にはその総量)は、特に制限されない。異種元素の含有量の下限値は、グラファイトリボン全体に対して通常0.01重量%程度である。異種元素の含有量の上限値は、グラファイトリボン全体に対して通常60重量%程度、好ましくは30重量%程度、より好ましくは10重量%程度である。異種元素の含有量は、グラファイトリボン全体に対して、通常0.01~60重量%程度、好ましくは0.1~30重量%程度、より好ましくは1~10重量%程度である。

【0017】本発明のグラファイトリボンは、グラフェンシートの層間に金属塩および金属の少なくとも1種を含んでいてもよい。金属は、特に制限されないが、鉄、コバルト、銅、白金、パラジウム、ルビジウム、ストロンチウム、セシウム、バナジウム、マンガン、ニッケル、アルミニウム、銀、リチウム、ナトリウム、マグネシウムなどを例示できる。金属塩としては、これらの金属のフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物のようなハロゲン化物；アセチルアセトネート塩のような有機塩などを例示できる。金属塩としては、塩化物、臭化物、ヨウ化物のようなハロゲン化物が好ましい。これらの中では、マグネシウム、鉄、リチウム、塩化マグネシウム、塩化鉄、塩化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化鉄、フッ化リチウムが好ましく、マグネシウム、鉄、塩化マグネシウム、塩化鉄が特に好ましい。

【0018】金属塩および金属(2種以上を含む場合に

はその総量)の含有量は、特に制限されない。金属塩および金属の含有量の下限値は、グラファイトリボン全体に対して通常0.01重量%程度である。金属塩および金属の含有量の上限値は、グラファイトリボン全体に対して通常60重量%程度、好ましくは30重量%程度、より好ましくは10重量%程度である。金属塩および金属の含有量は、グラファイトリボン全体に対して、通常0.01~60重量%程度、好ましくは0.1~30重量%程度、より好ましくは1~10重量%程度である。

10 【0019】本発明のグラファイトリボンのマクロ的な形状(グラファイトリボンが無数に凝集して構成されている状態)は、特に制限されず、粉状、薄膜状などを例示できる。薄膜状となった場合、その厚さは、特に制限されないが、通常0.3nm~300 μ m程度であり、好ましくは5nm~50 μ m程度であり、特に好ましくは5nm~30 μ m程度である。

【0020】本発明のグラファイトリボンは、例えば、炭素材料として好適に用いることができる。例えば、メタン吸蔵材料、水素吸蔵材料、電子線放射エミッター、ダイヤモンド半導体、耐磨耗性材料、電池電極材、磁気記録媒体、磁気流体、ナノデバイス、ナノ固体潤滑剤、その他の電子材料などとして有用である。更に、本発明の炭素材料は、光電変換材料、電光変換材料、ナノ導電材料などとしても有用である。

【0021】本発明のグラファイトリボンは、例えば、原料炭素材料として、環状炭素ハロゲン化物および/またはその還元物を用いることによって得ることができる。より具体的には、環状炭素ハロゲン化物および/またはその還元物に対して、光、X線、電子線、プラズマおよびイオンビームの少なくとも1種を照射する照射処理に供すること、上記炭素材料を加熱する加熱処理に供すること、或いは上記炭素材料を照射処理と加熱処理とに供することなどによって得ることができる。

【0022】グラファイトリボンの原料となる環状炭素ハロゲン化物および/またはその還元物並びにその合成法は、公知である(例えば、特開2000-26985号公報など)。

【0023】環状炭素ハロゲン化物としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などによりハロゲン化された芳香環部位を有する化合物を例示できる。ハロゲン化された芳香環部位を有する化合物の具体例として、フッ化ビッチ(例えば、フッ化ナフタレンビッチ、フッ化キノリンビッチなど)、重質油フッ化物、メソカーボンマイクロビーズのフッ化物、フッ化炭素、フッ化黒鉛、フッ化活性炭、フッ化活性炭素、フッ化芳香族炭化水素化合物(フッ化ナフタレン、フッ化キノリン、六フッ化ベンゼン、オクタフルオロナフタレン、デカフルオロアンスラセン、デカフルオロフェナンスレン、デカフルオロピレンなど)、これらにおいて置換基であるフッ素を塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選択される少なくとも1

種によって変更したものが挙げられる。また、ハロゲン化された芳香環部位を有する化合物の例示として、フッ化コールタールピッチ、フッ化石油ピッチ、フッ化合成ピッチなどのフッ化ピッチ、これらにおいて置換基であるフッ素を塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選択される少なくとも1種によって変更したものなども例示できる。フッ化ピッチ、フッ化芳香族炭化水素化合物などの原料炭素材料は、異種元素を含んでいてもよい。原料炭素材料としては、フッ化ピッチが好ましい。原料炭素材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0024】フッ化ピッチは、ピッチをフッ素ガスでフッ素化するなどの公知の方法(例えば、特開昭62-275190号公報など)により得られる。フッ化ピッチを製造するために用いる原料としては、一般的な芳香族炭化水素化合物；石油系または石炭系重質油(例えば、石油蒸留残渣、ナフサ熱分解残渣、エチレンボトム油、石炭液化油、コールタール)などを蒸留して、沸点200℃未満の低沸点成分を除去したもの、ナフタレン、キノリン、アントラセン、メチルナフタレンなどの縮合によって合成されたもの、これらを更に熱処理、水添処理したものなどを例示できる。

【0025】これらの原料を用いて目的とするフッ化ピッチを製造する場合には、例えば、原料とフッ素ガスとを直接反応させる方法を例示できる。反応時の温度は、0~350℃程度に設定することが好ましく、原料の軟化点以下に設定することがより好ましい。コークス、黒鉛などの炭素類をフッ素化する場合には、所定温度以上(コークスは約300℃以上、黒鉛は約600℃以上)で反応させる必要がある。反応時のフッ素ガスの圧力は、特に制限されないが、通常0.07~1.5気圧程度である。なお、フッ素ガスとして、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオンなどの不活性ガスにより希釈されたものを用いてもよい。

【0026】フッ素以外のハロゲン原子により置換されたピッチは、フッ素ガスの代わりに所望のハロゲンガスを用いて、上記と同様の方法により製造できるが、上記方法に限定されない。

【0027】環状炭素ハロゲン化物の還元物は、例えば、上述したような環状炭素ハロゲン化物を電解還元、化学還元などの公知の方法によって、還元することにより得られる。

【0028】原料炭素材料として、フッ化キノリン(またはそのピッチ)などの異種元素(例えば、窒素、イオウ、酸素、ケイ素など)を含む環状炭素ハロゲン化物および/またはその還元物を用いることによって、グラフェンシートの一部に異種元素を含有するグラファイトリボンを製造することができる。

【0029】目的生成物の合成は、上記の原料炭素材料に対し、レーザー光などの光、X線、電子線(電子ビーム)、プラズマ、イオンビームなどの少なくとも1種を

照射し、或いは原料炭素材料を加熱処理し、或いは原料炭素材料を照射処理および加熱処理(両処理の順序は問わない)して、原料内で反応を生じさせることにより、行うことができる。

【0030】原料炭素材料に対し光照射を行う場合には、通常波長300~1200nm程度、出力0.1~10mJ/cm²程度、より好ましくは波長400~800nm程度、出力0.5~5mJ/cm²程度のレーザー光を使用する。レーザー光の種類は、通常使用されているものが使用でき、特に制限されるものではないが、例えば、Nd:YAGレーザー、Ti:Saレーザー、Dyeレーザー、Dye+SHGレーザー、Ar⁺レーザー、Kr⁺レーザーなどが挙げられる。

【0031】原料炭素材料に対し電子線照射を行う場合には、通常10⁻²~10⁻⁷ torr程度の減圧下に、加速電圧1~2000kV程度(より好ましくは50~1000kV程度)で照射を行う。

【0032】イオンビーム照射を行う場合には、原料炭素材料を減圧チェンバー(通常10⁰~10⁻⁴ torr程度)内に配置し、電離させたHeイオン或いはArイオンを用いて、加速電圧100V~10kV程度(より好ましくは200V~1kV程度)およびイオン電流0.01~100mA/cm²程度(より好ましくは0.1~10mA/cm²程度)の条件下に照射を行う。

【0033】原料炭素材料に反応エネルギーを付与するために照射を行う場合には、照射源として、レーザー光を使用することがより好ましい。

【0034】プラズマによる励起を行う場合には、原料炭素材料を不活性ガス雰囲気下あるいは還元性ガス雰囲気下に置き、これを高エネルギー状態のプラズマ流体に接触させることにより、目的とするグラファイトリボンを得る。プラズマ流体を発生させるためには、電磁気的な励起源を使用する。プラズマの発生の条件は、気体の種類、気体圧力、励起電圧、励起電流、励起電源周波数、電極形状などに応じて適宜、選択することができる。

【0035】気体に関しては、その特性によりプラズマ状態を形勢し難いものがある。このような場合にも、励起電磁気の投入量を増加させることにより、プラズマ状態を形成することが可能である。本発明において使用する気体としては、Ar、He、Kr、N₂などが例示される。これらの気体の中では、Ar、Heなどがより好ましい。

【0036】気体圧力は、投入する励起電磁気量との関連で選択する必要がある。すなわち、気体圧力が高い程、気体分子数が多くなり、個々の気体分子を励起するための必要エネルギーも大きくなるので、大きな励起電磁気量が必要となる。例えば、気体圧力が10気圧以上の条件下においても、プラズマを発生させることは可能であるが、大電力電源が必要となり、設備コストが著しく高くなる。また、励起電圧および励起電流が高い程、多くのプラズマを発生させることができるが、投入する電気エネルギーが高すぎる場合あるいは圧力が低すぎる場

合には、気体への電磁エネルギーの伝達が円滑に行われ難くなって、電極間での放電が起り、十分なプラズマ粒子が発生しなくなる。一方、気体圧力が低い場合には、比較的小さな投入励起電磁気量でプラズマが発生するが、圧力が低すぎる場合には、十分な量のプラズマが得られなくなる。これらの諸要因を考慮して、本発明においては、プラズマ発生時の気体圧力は、 10^{-3} torr～大気圧(1気圧)程度の範囲とすることが好ましい。

【0037】電磁気は、直流および交流のどちらであっても良く、電極の材質、形状などは、投入される電磁気の形態に応じて選択される。交流としては、50～60Hz程度、1～10kHz程度の低周波および10～100GHz程度の高周波などが通常使用される。工業的な高周波としては、13.56MHz、40MHz、915MHz、2.45GHzなどが一般的に使用される。電極材料としては、ステンレス鋼、アルミニウムおよびその合金、普通鋼などが通常使用され、その形状は、容量結合型、平行平板型、ホローカソードタイプ、コイル状などから選択される。

【0038】低コストで簡単にプラズマを発生させる方法の一例として、Ar、He、Kr、Neなどの不活性ガス、水素などの還元性ガスあるいはこれらの混合ガスを 1×10^{-3} ～600 torr程度の減圧状態とし、13.56MHzの高周波電源を使用して100～900W程度の電力をコイル状電極に投入することにより、所望のプラズマを形成させることができる。

【0039】原料炭素材料を加熱する場合には、通常 $10 \text{ kg/cm}^2 \sim 10^{-8}$ torr程度、好ましくは $760 \sim 10^{-6}$ torr程度の常圧～減圧下(より好ましくは $10^{-1} \sim 10^{-3}$ torr程度の圧力下)において、通常100～3000℃程度、好ましくは100～2000℃程度、より好ましくは200～2000℃程度、特に好ましくは200～1800℃程度、最も好ましくは200～1500℃程度で加熱する。或いは、 $760 \sim 10^{-4}$ torr程度の N_2 、He或いはAr雰囲気中、通常100～3000℃程度、好ましくは100～2000℃程度、より好ましくは200～2000℃程度、特に好ましくは200～1800℃程度、最も好ましくは200～1500℃程度で炭素材料の加熱を行っても良い。

【0040】さらに、原料炭素材料の処理に際しては、上記の照射処理の少なくとも1種と加熱処理とを併用しても良い。

【0041】原料炭素材料を照射処理に供する時間は、グラファイトリボンが生成する限り特に制限されず、照射手段などに応じて適宜設定することができる。所定の条件に達してからの照射時間は、通常1秒～100時間程度であり、好ましくは1分～200分程度である。

【0042】加熱処理に供する時間は、グラファイトリボンが生成する限り特に制限されず、加熱温度などに応じて適宜設定することができる。所定の条件に達してからの加熱時間は、通常1秒～100時間程度であり、好ましくは1分～200分程度である。

【0043】照射処理と加熱処理との両方に供する場合

の処理時間は、グラファイトリボンが生成する限り特に制限されず、照射手段、加熱温度などに応じて適宜設定することができる。所定の条件に達してからの処理時間は、通常1秒～100時間程度であり、好ましくは1分～200分程度である。

【0044】電解還元法により合成した原料炭素材料には、陽極から溶出した微量の金属が含まれているので、このような原料を使用し、金属が蒸発しない条件下において加熱処理および/または照射処理を行うことにより、金属分散操作を行うことなく層間に金属塩および金属の少なくとも1種を含有するグラファイトリボンを得ることができる。

【0045】

【発明の効果】本発明によれば、以下のような顕著な効果が達成される。

(1)特定の原料炭素材料に対し光、電子線(電子ビーム)、イオンビームなどを照射する照射処理を施すか、或いはこのような炭素材料を加熱処理するか、或いはこのような炭素材料を照射処理および加熱処理することにより、グラファイトリボン、異種元素含有グラファイトリボンなどを製造できる。

(2)原料炭素材料として異種元素含有環状炭素ハロゲン化合物および/またはその還元物を用いることにより、異種元素含有グラファイトリボンを選択的に作製できる。

(3)本発明による炭素材料は、メタン吸蔵材料、水素吸蔵材料、電子線放射エミッター、ダイヤモンド半導体、耐磨耗性材料、電池電極材、磁気記録媒体、磁気流体、ナノデバイス、ナノ固体潤滑剤、その他の電子材料などとして有用である。更に、本発明の炭素材料は、光電変換材料、電光変換材料、ナノ導電材料などとしても有用である。

【0046】

【実施例】試験例1

電解還元法および化学還元法により、環状炭素ハロゲン化合物の還元体を合成した。

【0047】まず、原料としてフッ化ナフタレンピッチを用いた以外は、特開平12-16806号公報に示す方法に従って、フッ化ナフタレンピッチを反応性陽極で電解還元することにより、還元体を合成した。

【0048】すなわち、フッ化ナフタレンピッチ3gを以下の溶媒とともに、フラスコ中に仕込んだ。

テトラヒドロフラン	30ml
塩化リチウム	1.2g
塩化鉄(III)	1.0g

次いで、フラスコ内を窒素ガスに置換した後、フラスコに設置した陽極(マグネシウム)と陰極(ステンレスチール)間に最大150mAの電流を通し、室温において、通電量8400Cになるまで還元した。 $\text{-C}\equiv\text{C-}$ の生成により黒色になったフッ化ナフタレンピッチをジエチルエーテルで洗浄した後、真空乾燥した。

【0049】一方、化学還元法においては、内容積100mlのナスフラスコ（以下反応器という）に粒状のMg2.8g、塩化リチウム0.8g、塩化鉄（III）2.0gおよびフッ化ナフタレンピッチ1.0gならびにスターラーチップを収容し、50℃で1mmHgに加熱減圧して原料を乾燥させた後、窒素ガスを反応器内に導入し、さらにTHF45mlを加え、室温でマグネチックスターラーにより約20時間攪拌した。攪拌終了後、生成物をジエチルエーテルで洗浄し真空乾燥した。

【0050】電解還元法および化学還元法により得られたサンプルをラマンスペクトルにより観察したところ、いずれにおいても、 $C\equiv C$ に帰属される 2100cm^{-1} ならびに $C=C$ に帰属される 1500cm^{-1} のバンドが観察された。上記の結果から、電解還元法および化学還元法のいずれによっても、同様に環状炭素ハロゲン化物の還元物が得られたことが明らかになった。

【0051】実施例1

試験例1の電極還元法によって調製した環状炭素ハロゲン化物の還元物サンプルをエポキシ樹脂に包埋して、ミクロトームを用いて、透過電子顕微鏡（TEM:HITACHI H7100）による電子線照射処理のためにカットした後、 10^{-6}torr の高真空中、サンプルホルダーを800℃に加熱し、加熱下において200kVの加速電圧で電子線を照射した。照射時間は、90分であった。

【0052】得られたサンプルを電子線回折およびX線回折で分析した結果、グラファイトリボンが生成していることが確認できた。より具体的には、TEMによる観察の結果、グラフェンシート（長さ：約 $0.5\mu\text{m}$ 、幅：約5nm）が、10枚程度積層することによって、グラファイトリボン（長さ：約 $0.5\mu\text{m}$ 、幅：約5nm）を形成していることが確認できた。グラファイトリボンは、100%近い視野率で得られた。X線回折の結果から、グラフェンシートの層間間隔が 3.4\AA であることが明らかになった。

【0053】実施例2

試験例1と同様にして作製した環状炭素ハロゲン化物の還元物サンプルに対し、減圧チェンバー中（ $4\times 10^{-2}\text{torr}$ ）でイオンビーム（カウフマン型イオンソース：アルゴンイオンビーム、加速電圧：500V、イオン電流密度： $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ）を10分間照射した。

【0054】得られたサンプルをTEMを用いて観察した結果、グラフェンシート（長さ：約 $0.1\mu\text{m}$ 、幅：約3nm）が、7枚程度積層することによって、グラファイトリボン（長さ：約 $0.1\mu\text{m}$ 、幅：約3nm）を形成していることが確認できた。グラファイトリボンは、100%近い視野率で得られた。得られたグラファイトリボンの一部は、図2や図3に示したような、グラフェンシートが折れ曲がり部または枝分かかれ部を有するグラファイトリボンであった。また、X線回折の結果から、層間間隔が 3.4\AA であることが明らかになった。なお、グラフェンシートおよびグラファイトリボンの幅については、TEM観察によ

って求めたおおよその値である。

【0055】実施例3

試験例1と同様にして作製した環状炭素ハロゲン化物の還元物サンプルに対し、減圧下（ 10^{-5}torr ）でレーザー光（Nd:YAG Laser:632nm, 2mJ/pulse $\cdot\text{cm}^2$, 10Hz）を照射した。照射時間は、60分間であった。

【0056】本サンプルを電子線回折およびX線回折で分析した結果、グラファイトリボンが生成していることが確認できた。より具体的には、TEMによる観察の結果、グラフェンシート（長さ：約 $0.3\mu\text{m}$ 、幅：約7nm）が、15枚程度積層することによって、グラファイトリボン（長さ：約 $0.3\mu\text{m}$ 、幅：約7nm）を形成していることが確認できた。グラファイトリボンは、100%近い視野率で得られた。また、X線回折の結果から、層間間隔が 3.4\AA であることが明らかになった。

【0057】実施例4

試験例1と同様にして作製した環状炭素ハロゲン化物の還元物サンプルを、真空容器内の加熱ホルダーに設置し、800℃に加熱しながら減圧下（ 10^{-5}torr ）でレーザー光（Nd:YAG Laser:632nm, 2mJ/pulse $\cdot\text{cm}^2$, 10Hz）を照射した。照射時間は、60分間であった。本サンプルを電子線回折およびX線回折で分析した結果、グラファイトリボンが生成していることが確認できた。より具体的には、TEMによる観察の結果、グラフェンシート（長さ：約 $1\mu\text{m}$ 、幅：約10nm）が、20枚程度積層することによって、グラファイトリボン（長さ：約 $1\mu\text{m}$ 、幅：約10nm）を形成していることが確認できた。グラファイトリボンは、100%近い視野率で得られた。また、X線回折の結果から、層間間隔が 3.4\AA であることが明らかになった。

【0058】試験例2

原料炭素材料をフッ化キノリンピッチに代えた以外は、試験例1と同様に電解還元法および化学還元法により、環状炭素ハロゲン化物の還元物を合成した。

【0059】まず、原料としてフッ化キノリンピッチを用いた以外は、特開平12-16806号公報に示す方法に従って、フッ化キノリンピッチを反応性陽極で電解還元することにより、環状炭素ハロゲン化物の還元物を合成した。

【0060】すなわち、フッ化キノリンピッチ3gを以下の溶媒とともに、フラスコ中に仕込んだ。

テトラヒドロフラン	30ml
塩化リチウム	1.2g
塩化鉄（III）	1.0g

次いで、フラスコ内を窒素ガスに置換した後、フラスコに設置した陽極（マグネシウム）と陰極（ステンレススチール）間に最大150mAの電流を通し、室温で通電量8400Cになるまで還元した。 $-C\equiv C-$ の生成により黒色になったフッ化キノリンピッチをジエチルエーテルで洗浄した後、真空乾燥した。

【0061】一方、化学還元法においては、内容積100mlのナスフラスコ（以下反応器という）に粒状のMg2.8g、塩化リチウム0.8g、塩化鉄(III)2.0gおよびフツ化キノリンピッチ1.0gならびにスターラーチップを収容し、50℃で1mmHgに加熱減圧して原料を乾燥させた後、窒素ガスを反応器内に導入し、さらにTHF45mlを加え、室温でマグネチックスターラーにより約20時間攪拌した。攪拌終了後、生成物をジエチルエーテルで洗浄し真空乾燥した。

【0062】電解還元法および化学還元法により得られたサンプルをラマンスペクトルにより観察したところ、いずれにおいても、 $C\equiv C$ に帰属される 2100cm^{-1} ならびに $C=C$ に帰属される 1500cm^{-1} のバンドが観察された。

【0063】上記の結果から、電解還元法および化学還元法のいずれによっても、同様に環状炭素ハロゲン化物の還元物が得られたことが明らかになった。

【0064】実施例5

試験例2の試料を用いて、実施例1と同様の方法で電子線照射処理した。本サンプルをXPS分析、電子線回折およびX線回折で分析した結果、窒素含有グラファイトリボンが生成していることが確認できた。

【0065】TEMによる観察の結果、グラフェンシート（長さ：約 $0.5\mu\text{m}$ 、幅：約 7nm ）が、7枚程度積層することによって、グラファイトリボン（長さ：約 $0.5\mu\text{m}$ 、幅：約 7nm ）を形成していることが確認できた。グラファイトリボンは、100%近い視野率で得られた。X線回折の結果から、層間間隔が 3.8\AA であることが明らかになった。

【0066】実施例6

試験例2の試料を実施例2と同様の方法でイオンビーム照射処理した。本サンプルをXPS分析、電子線回折およびX線回折で分析した結果、窒素含有グラファイトリボンが生成していることが確認できた。

【0067】TEMによる観察の結果、グラフェンシート（長さ：約 $0.1\mu\text{m}$ 、幅：約 3nm ）が、5枚程度積層することによって、グラファイトリボン（長さ：約 $0.1\mu\text{m}$ 、幅：約 3nm ）を形成していることが確認できた。グラファイトリボンは、100%近い視野率で得られた。X線回折の結果から、層間間隔が 3.8\AA であることが明らかになった。

【0068】実施例7

試験例2の試料を実施例3と同様の方法でレーザー光照射処理した。本サンプルをXPS分析、電子線回折およびX線回折で分析した結果、窒素含有グラファイトリボンが生成していることが確認できた。

【0069】TEMによる観察の結果、グラフェンシート（長さ：約 $0.3\mu\text{m}$ 、幅：約 5nm ）が、9枚程度積層することによって、グラファイトリボン（長さ：約 $0.3\mu\text{m}$ 、幅：約 5nm ）を形成していることが確認できた。グラファイトリボンは、100%近い視野率で得られた。X線回折の結果

果から、層間間隔が 3.8\AA であることが明らかになった。

【0070】実施例8

試験例2の試料を実施例4と同様の方法で 800°C に加熱しながら減圧下でレーザー光を照射した。本サンプルをXPS分析、電子線回折およびX線回折で分析した結果、窒素含有グラファイトリボンが生成していることが確認できた。

【0071】TEMによる観察の結果、グラフェンシート（長さ：約 $1\mu\text{m}$ 、幅：約 10nm ）が、16枚程度積層することによって、グラファイトリボン（長さ：約 $1\mu\text{m}$ 、幅：約 10nm ）を形成していることが確認できた。グラファイトリボンは、100%近い視野率で得られた。X線回折の結果から、層間間隔が 3.8\AA であることが明らかになった。

【0072】比較例1

WO99/43613号公報の実施例3に記載の方法と同様にし、炭素材料を製造した。即ち、原料としてPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）フィルムを電解還元または化学還元することにより得られた生成物を用いる以外は、実施例1と同様の方法によって、炭素材料を製造した。

【0073】PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）フィルムを電解還元または化学還元することによって得られた生成物は、 $=C=$ 構造または $-C\equiv C-$ 構造が線状に並んだ構造を有していた。

【0074】TEMを用いて得られた炭素材料を観察した結果、カーボンナノチューブが生成していることが確認できたが、グラファイトリボンは生成していなかった。

【0075】実施例9

試験例1と同様にして作製した環状炭素ハロゲン化物の還元物サンプルを、真空炭化炉内に設置し、減圧下（ 10^{-5} torr ）、 800°C において60分間加熱した。

【0076】得られたサンプルを電子線回折およびX線回折で分析した結果、グラファイトリボンが生成していることが確認できた。より具体的には、TEMによる観察の結果、グラフェンシート（長さ：約 $0.2\mu\text{m}$ 、幅：約 10nm ）が、10枚程度積層することによって、グラファイトリボン（長さ：約 $0.2\mu\text{m}$ 、幅：約 10nm ）を形成していることが確認できた。グラファイトリボンは、約15%の視野率で得られた。

【0077】実施例10

試験例1と同様にして作製した環状炭素ハロゲン化物の還元物サンプルを、真空炭化炉内に設置し、窒素雰囲気下、 800°C において60分間加熱した。

【0078】得られたサンプルを電子線回折およびX線回折で分析した結果、グラファイトリボンが生成していることが確認できた。より具体的には、TEMによる観察の結果、グラフェンシート（長さ：約 $0.2\mu\text{m}$ 、幅：約 10nm ）が、10枚程度積層することによって、グラファイトリボン（長さ：約 $0.2\mu\text{m}$ 、幅：約 10nm ）を形成していることが確認できた。グラファイトリボンは、約15%の視野率

で得られた。

【0079】実施例11

試験例1と同様にして作製した環状炭素ハロゲン化物の還元物サンプルを、真空炭化炉内に設置し、減圧下(10^{-5} torr)、1200℃において60分間加熱した。

【0080】得られたサンプルを電子線回折およびX線回折で分析した結果、グラファイトリボンが生成していることが確認できた。より具体的には、TEMによる観察の結果、グラフェンシート(長さ:約0.2 μ m、幅:約10nm)が、16枚程度積層することによって、グラファイトリボン(長さ:約0.2 μ m、幅:約10nm)を形成していることが確認できた。グラファイトリボンは、約30%の視野率で得られた。

【0081】実施例12

試験例1と同様にして作製した環状炭素ハロゲン化物の還元物サンプルを、真空炭化炉内に設置し、窒素雰囲気下、1600℃において60分間加熱した。

【0082】得られたサンプルを電子線回折およびX線回折で分析した結果、グラファイトリボンが生成していることが確認できた。より具体的には、TEMによる観察の結果、グラフェンシート(長さ:約0.2 μ m、幅:約10nm)が、30枚程度積層することによって、グラファイトリボン(長さ:約0.2 μ m、幅:約10nm)を形成していることが確認できた。グラファイトリボンは、100%近い視野率で得られた。

【0083】実施例13

試験例2と同様にして作製した環状炭素ハロゲン化物の還元物サンプルを、真空炭化炉内に設置し、減圧下(10^{-5} torr)、800℃において60分間加熱した。

【0084】得られたサンプルを電子線回折およびX線回折で分析した結果、窒素含有グラファイトリボンが生成していることが確認できた。より具体的には、TEMによる観察の結果、グラフェンシート(長さ:約0.4 μ m、幅:約15nm)が、9枚程度積層することによって、グラファイトリボン(長さ:約0.4 μ m、幅:約15nm)を形成していることが確認できた。グラファイトリボンは、約15%の視野率で得られた。

【0085】実施例14

10 試験例2と同様にして作製した環状炭素ハロゲン化物の還元物サンプルを、真空炭化炉内に設置し、窒素雰囲気下、1600℃において60分間加熱した。

【0086】得られたサンプルを電子線回折およびX線回折で分析した結果、窒素含有グラファイトリボンが生成していることが確認できた。より具体的には、TEMによる観察の結果、グラフェンシート(長さ:約0.4 μ m、幅:約10nm)が、23枚程度積層することによって、グラファイトリボン(長さ:約0.4 μ m、幅:約10nm)を形成していることが確認できた。グラファイトリボンは、100%近い視野率で得られた。

【図面の簡単な説明】

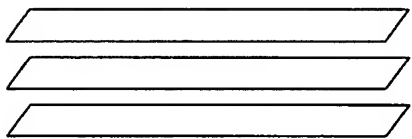
【図1】本発明のグラファイトリボンの一態様を模式的に示した図である。

【図2】グラフェンシートが折れ曲がり部を有するグラファイトリボンの一態様を模式的に示した図である。

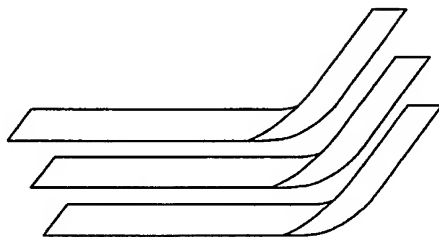
【図3】グラフェンシートが枝分かれ部を有するグラファイトリボンの一態様を模式的に示した図である。

【図4】実施例1において得られたグラファイトリボンの高解像度透過型電子顕微鏡像である。

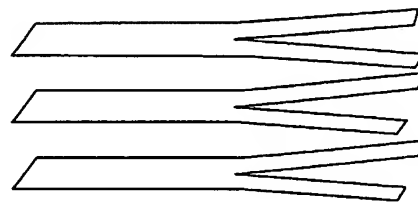
【図1】



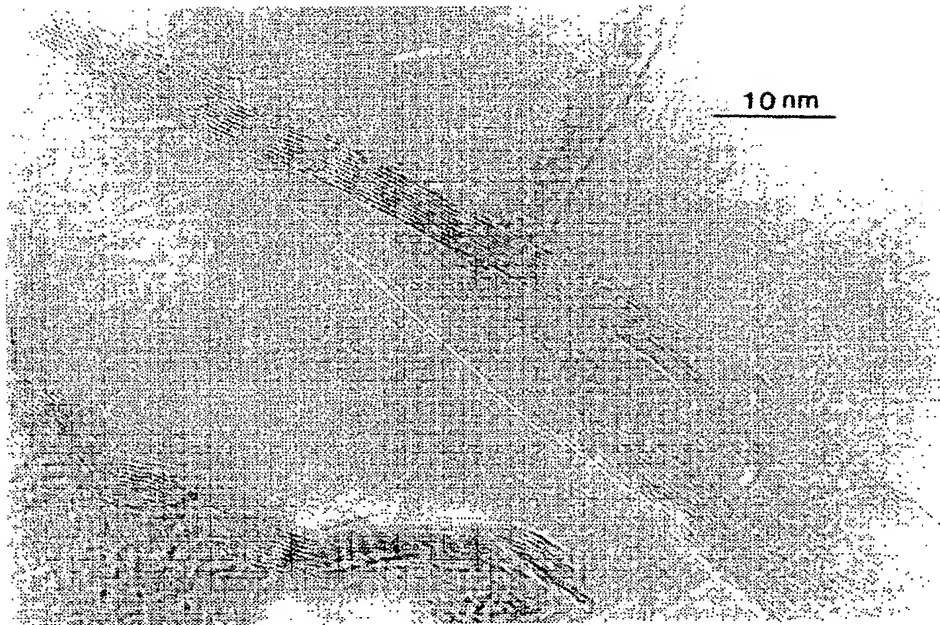
【図2】



【図3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 克宏
大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号
大阪瓦斯株式会社内
(72)発明者 京谷 陸征
茨城県牛久市栄町 6-407

(72)発明者 古賀 義紀
千葉県我孫子市船戸 2-11-5
(72)発明者 後藤 亜紀子
茨城県つくば市二の宮 2-2-14-105
Fターム(参考) 4G046 AA08 CA07 CB01 CC01 CC06